

⑫公開特許公報(A)

昭54—86521

⑪Int. Cl.²
C 09 B 25/00識別記号 ⑫日本分類
23 A 0庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)7月10日
6859—4H・発明の数 3
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭メチン染料

⑯特 願 昭53—150129

⑰出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ⑱1977年12月7日⑲西ドイツ
(DE)⑳P2754403.2⑳発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ
・シラー・シュトラッセ6
同 フランツ・ファイヒトマイル
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・ムンデン

ハイマー・シュトラッセ158

㉑発 明 者 クラウス・グリヒトール
ドイツ連邦共和国6702バート・
デュルクハイム1ゼーバツヘル
・シュトラッセ96アー㉒出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシューストラッセ38

㉓代 理 人 弁理士 小林正雄

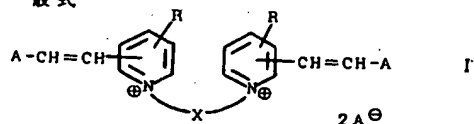
明 細 書

発 明 の 名 称

メチン染料

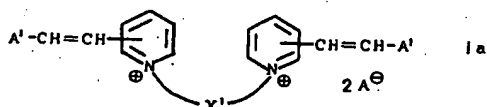
特 許 請 求 の 範 囲

1. 一般式



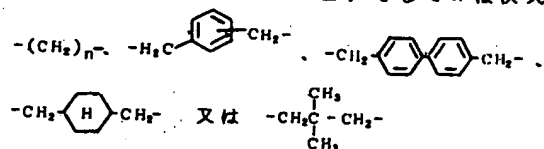
(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、A[⊖]はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋頭原子を意味し、その際メチン基はα位又はβ位に結合している)で表わされるメチン染料。

2. 一般式



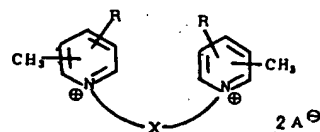
(式中A'は塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されていてもよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、イン

ドリル基又はカルバゾイル基、そしてX'は次式

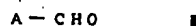


の残基を意味し、ここにnは2～10の数を意味し、A[⊖]は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲が1項に記載の染料。

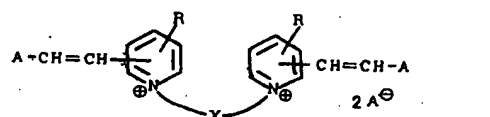
3. 一般式



で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合させることを特徴とする、一般式

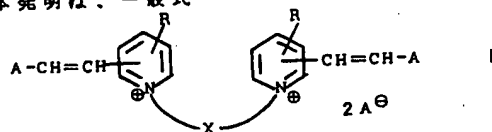


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされるメチン染料の製法。

4. 特許請求の範囲が1項に記載の化合物を紙又はアニオン性に変性された繊維の染色に使用する方法。

発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされる化

合物に関する。

残基Aは、例えば下記のものである。場合に
より弗素原子、塩素原子、臭素原子、シアニ基、
ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、
場合によりN-置換されたカルバモイル基、アル
キル基、アルコキシ基、アミノ基もしくは置
換アミノ基により置換されたフェニル基、場
合によりアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カ
ルボキシ基もしくは置換アミノ基により置換
されたナフテル基、ステリル基、フリル基、チ
エニル基、ビリジル基、インドリル基、ベン
フリル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、
オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル
基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、
ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベン
ゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カル
バゾリル基、フェノチアジニル基又はフェノキ
サジニル基。

個々の残基Aは、例えば下記のものである。
クロルフエニル基、ブロムフェニル基、シア
ンフェニル基、ニトロフェニル基、メトキシカル

ボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニ
ル基、ヒドロキシルフェニル基、アミノカルボ
ニルフェニル基、ジメチルアミノカルボニル
フェニル基、ジエチルアミノカルボニルフェ
ニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル
基、シクロヘキシルフェニル基、フェニル
フェニル基、メトキシフェニル基、エトキシ
フェニル基、ブトキシフェニル基、フェノキ
シフェニル基、アミノフェニル基、メチルア
ミノフェニル基、エチルアミノフェニル基、
ベンジルアミノフェニル基、ブチルアミノ
フェニル基、シアニエチルアミノフェニル
基、ジメチルアミノフェニル基、ジメチル
アミノクロルフエニル基、ジメチルアミノ
メチルフェニル基、ジメチルアミノメトキ
シフェニル基、ジメチルアミノカルボメト
キシフェニル基、ジエチルアミノフェニル
基、エトキシジエチルアミノフェニル基、
ジプロピルアミノフェニル基、ジ- n -ブ
チルアミノフェニル基、ジベンジルアミノ
フェニル基、ジ- β -シアニエチルアミノ
フェニル基、

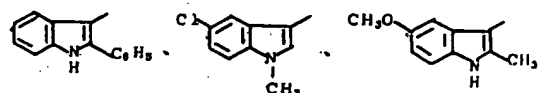
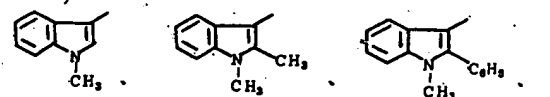
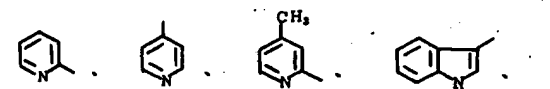
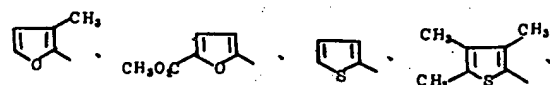
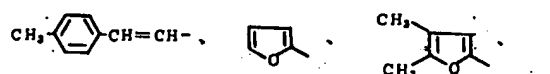
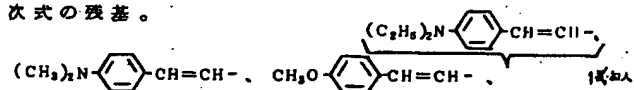
基、ジ- β -メトキシエチルアミノフェニル
基、N-メチル-N-エチルアミノフェニル
基、N-ブチル-N-メチルアミノフェニル
基、N-メチル-N-ベンジルアミノフェニル
基、N-エチル-N-メトキシベンジルア
ミノフェニル基、N-シクロヘキシル-N-
ベンジルアミノフェニル基、N- β -シア
ニエチル-N-ベンジルアミノフェニル基、
N- β -エトキシエチル-N-ベンジルア
ミノフェニル基、N- β -メトキシカルボ
ニルエチル-N-ベンジルアミノフェニル
基、ジベンジルアミノクロルフエニル
基、ジベンジルアミノメチルフェニル基、
N-メチル-N- β -シアニエチルアミノ
フェニル基、N-エチル-N- β -シア
ニエチルアミノフェニル基、N-ブチル-
N- β -シアニエチルアミノフェニル基、
N- β -メトキシカルボニルエチルア
ミノフェニル基、N-メチル-N- β -
エトキシカルボニルエチルアミノ
フェニル基、N-メチル-N- β -

一カルバモイルエチルアミノフェニル基、 N -メチル- N - β -ジメチルカルバモイルエチルアミノフェニル基、 N -エチル- N - β -メトキシカルボニルエチルアミノフェニル基、 N -エチル- N - β -エトキシカルボニルエチルアミノフェニル基、 N -エチル- N - β -カルバモイルエチルアミノフェニル基、ビペリジノフェニル基、ピロリジノフェニル基、モルホリノフェニル基、チアモルホリノフェニル基、ビペラジノフェニル基、 N -メチルビペラジノフェニル基、 N -ベンジルビペラジノフェニル基、 N -メチル- N -フェニルアミノフェニル基、 N -シアンエチル- N -フェニルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -4-エトキシフェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -4-メトキシフェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -4-メチルフェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -2-メチルフェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -シアンメチルアミノフェニル基、 N -エチル- N -シアンメチルアミノフェニル基、

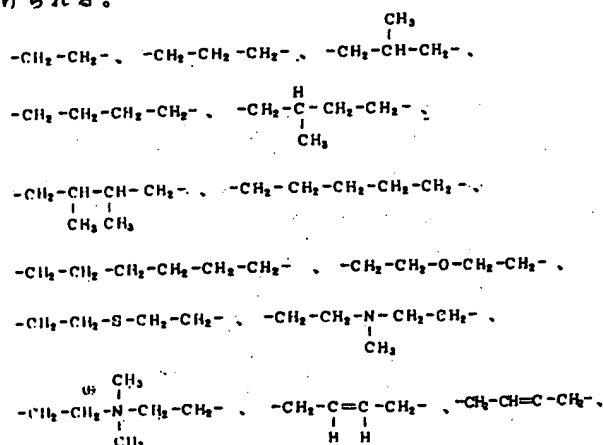
N-ベンジル-N-β-シアンエチル-又は-N-シアンメチルアミノフェニル基、N-メチル-N-β-アセトキシエチルアミノフェニル基、N-エチル-N-β-アセトキシエチルアミノフェニル基、N-ベンジル-N-β-プロポキシエチルアミノフェニル基、N-エチル-N-β-オキシエチルアミノフェニル基、N-メチル-N-β-オキシエチルアミノフェニル基、ジメチルアミノヒドロキシフェニル基、ジエチルアミノヒドロキシフェニル基、ジベンジルアミノヒドロキシフェニル基、ジメチルアミノアセチルアミノフェニル基、ジエチルアミノアセチルアミノフェニル基、N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、N-メチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、N-ベンジル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、N-β-シアンエチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、N-β-メトキシカルボニルエチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、N-β-オキシエチル-N-β-

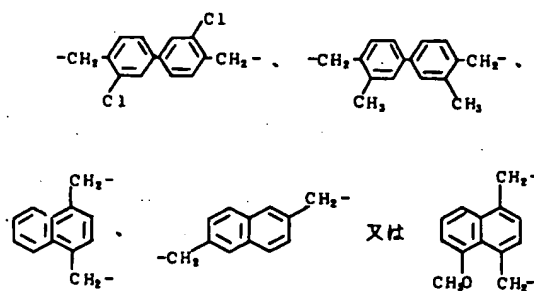
ジメチルアミノエチルアミノフェニル基、
 N-β-メトキシエチル-N-β-ジメチルアミ
 ノエチルアミノフェニル基、N-エチル-N-
 β-ジエチルアミノエチルアミノフェニル基、
 N-エチル-N-β-ジベンジルアミノエチル
 アミノフェニル基、N-エチル-N-β-ビベ
 リジノエチルアミノフェニル基、N-ベンジル
 -N-β-モルホリノエチルアミノフェニル基、
 N-エチル-N-β-トリメチルアンモニウム
 エチルアミノフェニルクロリド基、N-メチル
 -N-β-トリメチルアンモニウムエチルアミ
 ノフェニルクロリド基、N-メチル-N-β-
 ジエチルベンジルアンモニウムエチルアミノ
 フェニルクロリド基、N-ベンジル-N-β-ジ
 メチルベンジルアンモニウムエチルアミノ
 フェニルクロリド基、N-エチル-N-β-ビリジ
 ニウムエチルアミノフェニルクロリド基、ジメチ
 ルアミノナフチル基、ジエチルアミノナフチル
 基、ジベンジルアミノナフチル基、トリルメチ
 ルアミノナフチル基、エトキシフェニルメチル
 アミノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ヒ

ドロキシメトキシカルボニルナフチル基、メトキシカルボニルメトキシナフチル基、ならびに次式の残基。



Xのためには個々には例えば下記のものがある。

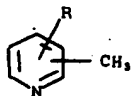




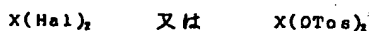
アニオン A^{\ominus} としては、例えば有機又は無機のもので、個々には例えば下記のものあげられる。弗化物、塩化物、臭化物、炭化物、過塩素酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩、重硫酸塩、アミノ硫酸塩、硝酸塩、磷酸二水素塩、磷酸水素塩、磷酸塩、炭酸水素塩、炭酸塩、メト硫酸塩、エト硫酸塩、シアノ酸塩、チオシアノ酸塩、四塩化亜鉛酸塩、硼酸塩、四弗化硼酸塩、酢酸塩、シアノ酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、クロル酢酸塩、アミノ酢酸塩、メチルアミノ酢酸塩、ジ-及びトリクロル酢酸塩、2-クロルプロピオン酸塩、2-ヒドロキシプロピオン酸塩、グリコール酸塩、チオグリコール酸塩、

(これらの式中の各記号は前記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体、例えばインモニウム塩と縮合させることができる。

式Ⅱの化合物は、例えば一般式



(式中Rは前記の意味を有する)で表わされる化合物を、一般式



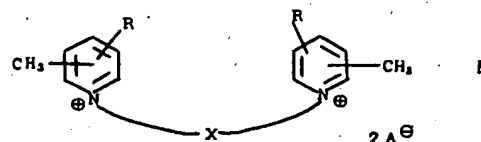
(式中Xは前記の意味を有し、Halは塩素原子又は臭素原子、そしてTosはトリルスルホニル基を意味する)で表わされる化合物と反応させることにより得られる。

反応の詳細は実施例に記載される。

式Ⅰの化合物は、紙又はアニオン性に変性された繊維の染色のために特に適している。紙には、普通の堅牢性を有する黄色ないし帯青赤色の染色が得られる。新規な重化された染料は、木質含有紙料及びざらし紙料への高い親和性

エノキシ酢酸塩、トリメチル酢酸塩、バレリアン酸塩、パルミチン酸塩、アクリル酸塩、修酸塩、マロン酸塩、クロトン酸塩、こはく酸塩、くえん酸塩、メチレンビスチオグリコール酸塩、エチレンビスイミノ酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、メチル安息香酸塩、クロル安息香酸塩、ジクロル安息香酸塩、オキシ安息香酸塩、アミノ安息香酸塩、フタル酸塩、~~テレフタル酸塩~~、~~イソフタル酸塩~~、~~トリル酢酸塩~~、クロルベンゾールスルホン酸塩、ベンゾールスルホン酸塩、トルオールスルホン酸塩、ビフェニルスルホン酸塩及びクロルトルオールスルホン酸塩のアニオン。

式Ⅰの化合物を製造するためには、一般式

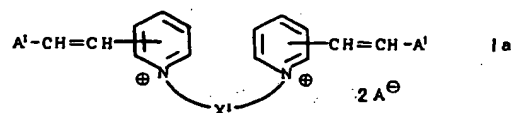


で表わされる化合物を、一般式

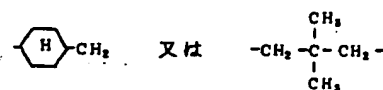
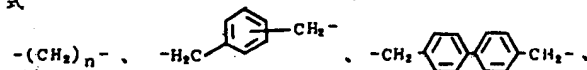


より優れており、すなわち染料の大部分は紙に染着する。従つて新規化合物はその使用において特に環境親和性でかつ経済的である。

特に重要な化合物は、一般式

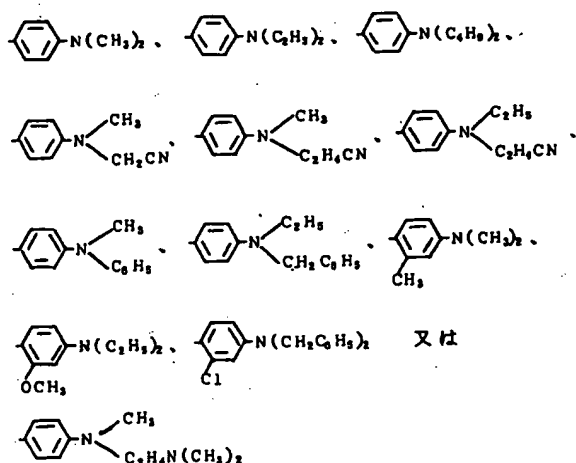


(式中A'は場合により塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されたN,N-ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルバゾリル基、そしてX'は次式



の残基を意味し、ここにnは2~10の数を意味し、A[⊖]は前記の意味を有する)で表わされるものである。

好ましいアミノフェニル基は、例えば次式の残基である。

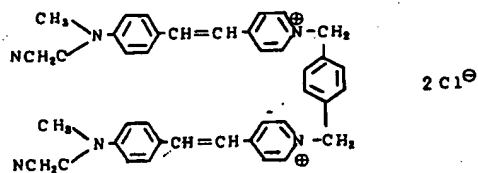


n は好ましくは 3~6 の数であり、キシリレン基の場合には p -化合物が重要である。

下記実施例中の部及び%は特に指示しない限り重量に関する。

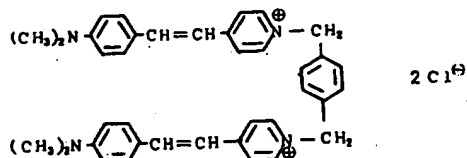
熱して還流させる。130℃で5分間煮沸したのち、四級塩の結晶化が始まる。15分間攪拌したのち冷却し、アセトン1ℓで希釈する。続いて吸引ろ過すると、水に易溶性の無色の生成物150部が得られる。塩素分析：計算値19.6%、実測値18.6%。

实施例 2

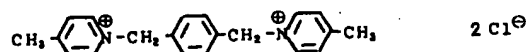


N-メチル-N-シアヌメチル-p-アミノ
ベンズアルデヒド 16.2 部及び実施例 1 からの
四級塩 9 部を、エタノールに加熱しながら溶解
する。ピペリジン 0.5 部を加え、1 時間還流加
熱し、次いでアセトンで希釈し、析出した沈殿
を吸引濾過する。この染料は木質含有紙料及び
さらし紙料を橙色色調に染色し、廃水はほとんど無色である。

实施例 1



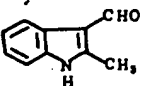
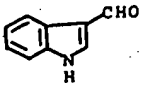
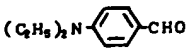
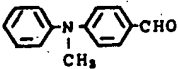
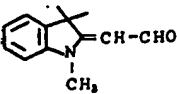
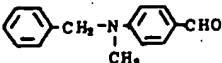
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部
及び次式

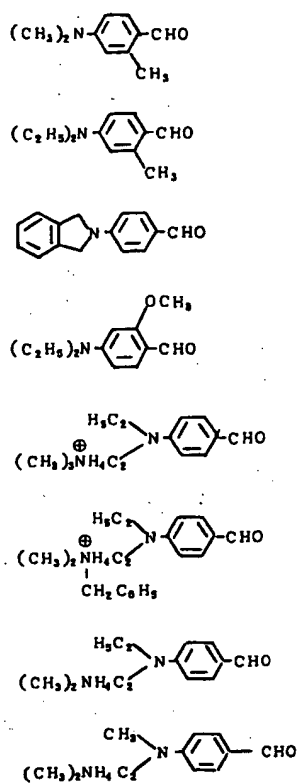


の化合物 9 部を、30% 酢酸 30 部中で 3 時間還流下に加熱する。冷却したのち吸引ろ過し、乾燥すると、水溶性の良好な赤色の染料粉末が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらに亜硫酸セルロースを赤色色調に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

使用したメチレン活性化化合物は、次のようにして製造される。p-キシリレン^ジクロリド87.5部及びア-ピコリン93部をエチレングリコールモノメチルエーテル500部中で徐々に加

同様の操作により、次表に示すアルデヒドと反応させると、対応する染料が得られる。

| アルデヒド | 色調 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|  | 帯赤黄 |
|  | " |
|  | 赤 |
|  | 橙褐 |
|  | 赤 |
|  | 橙褐 |



赤

"

"

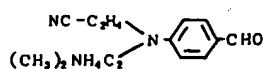
帯青赤

橙

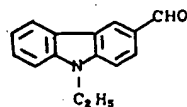
"

"

"

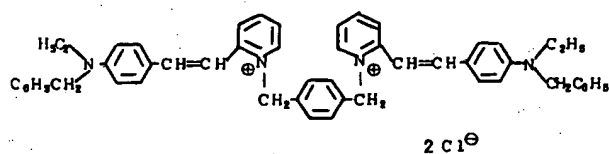


"

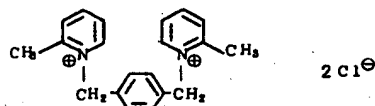


"

実施例 3



次式

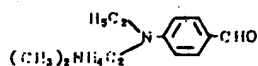


の化合物 9 部及び N-エチル-N-ベンジル-p-アミノベンズアルデヒド 12 部を、エチレ

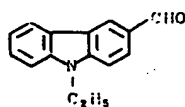
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピペリジン 0.5 部を添加して 2 時間煮沸し、液状染料を分別する。この染料は紙を橙色色調に染色する。使用した四級塩は、実施例 1 と同様にして p-キシリレンクロリド及び α-ピコリンから製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そして縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中に示す色調が得られる。

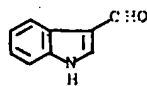
| アルデヒド | 色調 |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 橙褐 |
| $(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 褐 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 橙 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | " |



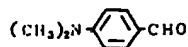
"



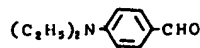
黄



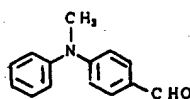
"



赤

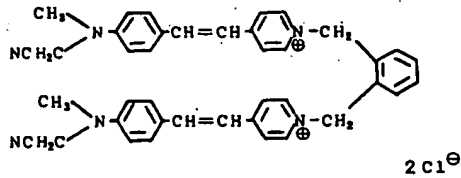


"

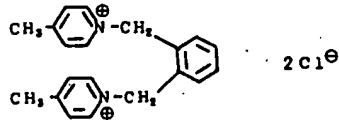


褐

実施例 4



次式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N-シアニルメチル-p-アミノベンズアルデヒド 16.2 部をエタノールに溶解し、そしてピペリジン 0.5 部を添加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、吸引ろ過して乾燥したのち、融点 110~112℃ (分解) の染料 2.5 部が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを橙色に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 2.0 部が得られる。この染料は紙を橙色に染色する。

四級塩は次のようにして製造される。α-ピコリン 3.7 部及び 1,4-ジブロムブタン 4.3 部をエチレングリコールモノメチルエーテル 10.0 部中で 5 時間還流加熱する。冷却したのちアセトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 254~256℃ の水溶性物質 6.4 部が得られる。

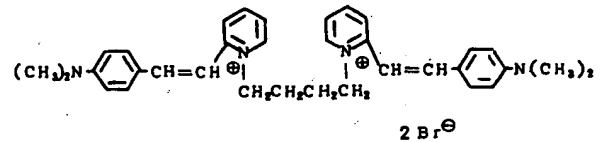
次表に、他のアルデヒドを用いた場合に得られる染料の色調を示す。

| アルデヒド | 色調 |
|-------|----|
| | 橙 |
| | 黄 |
| | " |

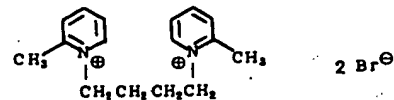
メチレン活性成分は、等モル量の α-キシレンジクロリド及び α-ピコリンをメチレングリコール中で反応させることにより得られる。融点 245℃ (分解)、収率 70%、塩素分析：計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 3 からのアルデヒドを用いると、同様の性質を有する紙用染料が得られる。

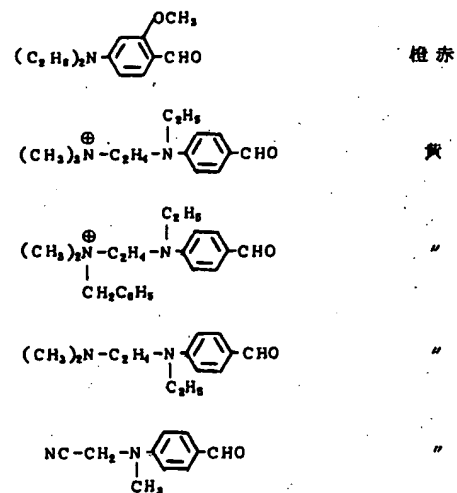
実施例 5



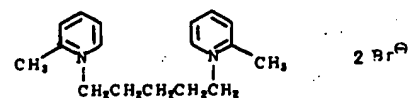
α-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1.5 部及び次式



の四級塩 2.0.1 部を、エチルグリコール 5.0 部中でピペリジン触媒の存在下に 1 時間還流加熱

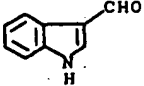
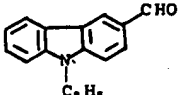


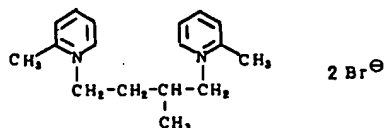
下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用技術上の性質を有する染料が得られる。



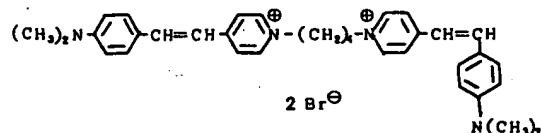
及び

次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

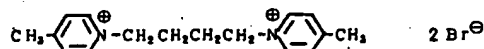
| アルデヒド | 色調 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| $(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$ | 赤 |
| $H_3C_2-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | 赤褐 |
|  | 黄 |
|  | 帯赤黄 |
| $(H_3C_2)_2N-C_6H_3(OCH_3)-CHO$ | 帯青赤 |
| $(CH_3)_3N^+-C_2H_5-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | 橙 |



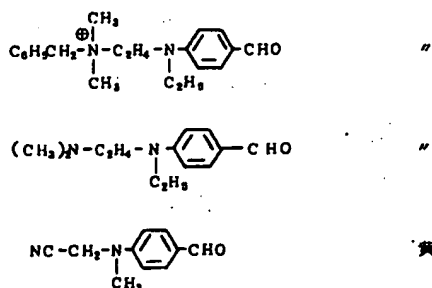
実施例 6



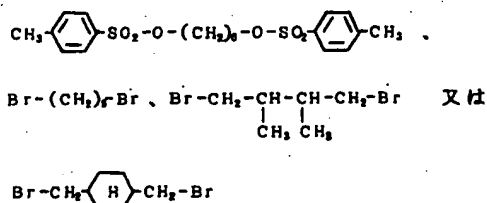
次式



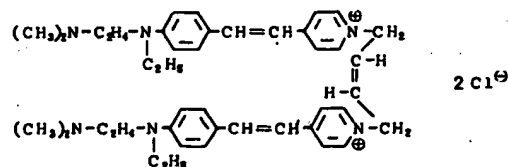
のメチレン活性化化合物 20 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジンを加えてエチレングリコール 50 部中で 5 分間還流加熱する。冷却したのち吸引ろ過すると、融点 297~299℃ の染料 20 部が得られる。この染料は、紙を良好な隔水値で赤色色調に実質染色する。



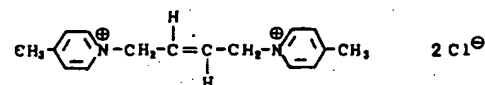
γ-ピコリンの四級化のために下記の化合物を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が得られる。



実施例 7

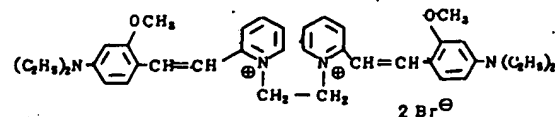


次式

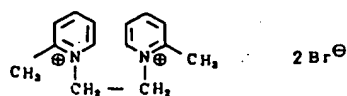


の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチル-p-アミノベンズアルデヒド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン 1 部を加えて 3 時間還流加熱し、液状染料を分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

実施例 8



2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 2.0.7 部、次式



の四級塩 1.8.7 部及びエチルグリコール 4.0 部を、ビペリジン 2 部の存在下に短時間還流加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に摩砕することにより染料を精製すると、融点 295℃ (分解) の染料 1.4 部が得られる。紙上の染色は帯青赤色である。

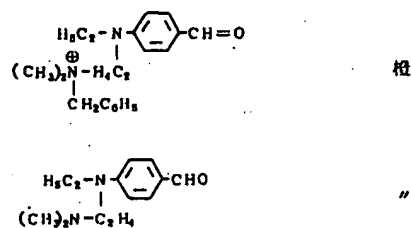
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

| アルデヒド | 色調 |
|-------|-----|
| | 黄 |
| | 帯青黄 |

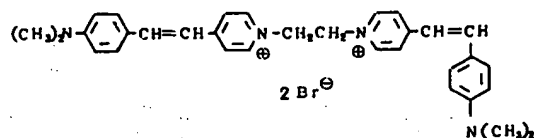
吸引ろ過し、アルコールで洗浄して乾燥すると、染料 1.5 部が得られる。紙上の色調は帯青赤色である。

同様にして次表に示すアルデヒドも用いられる。

| アルデヒド | 色調 |
|-------|-----|
| | 帯青赤 |
| | 赤 |
| | 褐 |
| | 帯赤黄 |
| | 橙 |



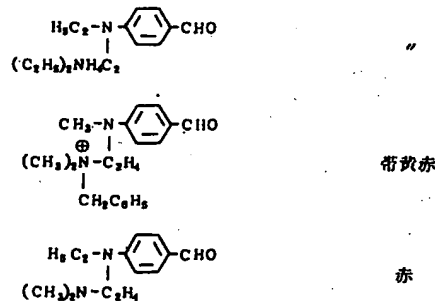
実施例 9



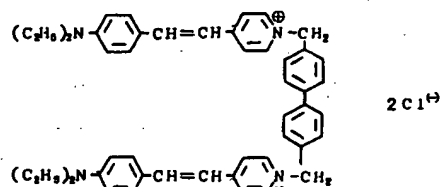
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1.5 部及び次式



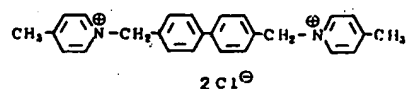
の化合物 1.8.7 部を、エチレングリコール 4.0 部中でビペリジン 2 部と共に 1 時間煮沸する。



実施例 10



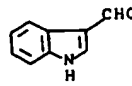
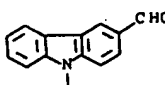
次式



の四級塩 11 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 9 部を エタノール 50 部中で、ピペリジン 1 部を添加したのち 3 時間還流加熱する。アセトン 500 部中に注入し、吸引ろ過すると、融点 230~232℃ の染料 13 部が得られる。この染料は木質含有亜硫酸パルプ及びさらし亜硫酸パルプを赤色に染色し、両方の材料に定量的に染着する。

使用した四級塩は次のようにして製造される。4,4'-ビスクロルメチルビフェニル 126 部及び p-ピコリン 93 部を、エチレングリコールモノメチルエーテル 200 部中で徐々に 80~90℃ に加熱する。その際温度は迅速に上昇するので、熱を除去せねばならない。発熱反応の終了後、さらに 2 時間還流加熱し、冷却し、そしてアセトン 1500 部で希釈する。吸引ろ過してアセトンで洗浄すると、融点 306~308℃ の染料化合物 126 部が得られる。

同様にして次表に示すアルデヒドと反応させると、類似の染料が得られる。

| アルデヒド | 色調 |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 赤 |
| $\text{NCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 黄褐 |
|  | 黄 |
|  | 黄褐 |

実施例 2 からのアルデヒドと下記の四級塩とからも、同様に良好な直接染料が得られる。

